

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/769,765

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月 7日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-031682  
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2003-031682]

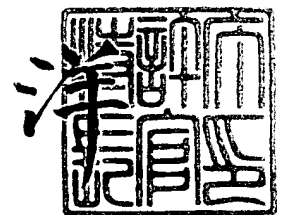
願人 キヤノン株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004年11月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-310300

【書類名】 特許願

【整理番号】 251887

【提出日】 平成15年 2月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 41/09

【発明の名称】 誘電体膜構成体および前記誘電体膜構成体を用いた圧電アクチュエータならびにインクジェットヘッド

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 青砥 寛

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 伊福 俊博

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 武田 憲一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 福井 哲朗

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

**【代理人】****【識別番号】** 100088328**【弁理士】****【氏名又は名称】** 金田 暢之**【電話番号】** 03-3585-1882**【選任した代理人】****【識別番号】** 100106297**【弁理士】****【氏名又は名称】** 伊藤 克博**【選任した代理人】****【識別番号】** 100106138**【弁理士】****【氏名又は名称】** 石橋 政幸**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 089681**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体膜構成体および前記誘電体膜構成体を用いた圧電アクチュエータならびにインクジェットヘッド

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、該基板上に設けられた誘電体膜と、を有する誘電体膜構成体であって、

誘電体膜が該基板に対して (0 0 1) 面配向性を有し、

かつ、該誘電体膜の下記式 (1) :

【化 1】

$$k = (C_c / C_a) \times (W_a / W_c) \quad \dots\dots (1)$$

(上記式 (1) において、

$C_c$ : O u t - o f - p l a n e X線回折測定における誘電体膜の (0 0 1' ) 面のピークのカウント数 (ここで 1' は  $C_c$  が最大となるように選ばれる自然数である。) ;

$C_a$ : I n - p l a n e X線回折測定における誘電体膜の (h' 0 0) 面のピークのカウント数 (ここで h' は  $C_c$  が最大となるように選ばれる自然数である。) ;

$W_c$ : O u t - o f - p l a n e ロッキングカーブ X線回折測定における誘電体膜の (0 0 1' ) 面のピークの半値幅 ;

$W_a$ : I n - p l a n e ロッキングカーブ X線回折測定における誘電体膜の (h' 0 0) 面のピークの半値幅 ;  
である。)

で表される  $k$  が 1 より大きい実数である

ことを特徴とする誘電体膜構成体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた誘電特性、圧電特性、焦電特性、強誘電特性を有し、アクチュエータ、メモリ、センサなどの素子に利用可能な誘電体膜構成体に関連する。また、本発明はこの誘電体膜構成体を有する圧電アクチュエータに関連する。さらに、本発明はこの圧電アクチュエータを、液体を吐出するための吐出圧発生素子として利用したインクジェットヘッドに関連する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

チタン酸ジルコン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、PZT)、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ )、チタン酸ジルコン酸鉛-マグネシウムニオブ酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、PZT-PMN) 固溶体などからなる誘電体膜を有する誘電体膜構成体は、その誘電性、圧電性、焦電性、強誘電性などの性質を利用してアクチュエータ、メモリ、センサなどの各種素子に現在広く用いられている。現在、電子電気機器などの小型化あるいは高機能化にともなって、これらの素子自体の小型化あるいは高集積化が熱望されている。

## 【0003】

例えば、誘電体膜構成体を有する圧電アクチュエータは、パーソナルコンピュータの出力機器として普及しているインクジェットプリンタのインク吐出手段として利用されている。

## 【0004】

圧電アクチュエータを利用したインクジェットヘッドとしては様々な方式のものが知られている。これらの方式としては、例えば、特公昭53-12138号公報(特許文献1)に開示されているバイモルフ方式のもの、特公昭62-22790号公報(特許文献2)に開示されているユニモルフ方式のもの、米国特許4584590号公報(特許文献3)、特公平7-33089号公報(特許文献4)、あるいは米国特許5265315号公報(特許文献5)に開示されているシェアモード方式のものなどを挙げることができる。

## 【0005】

以下、ユニモルフ方式の圧電アクチュエータを用いたインクジェットヘッドを例に挙げて、インクジェットヘッドについて説明する。図4の(a)はユニモルフ

方式のインクジェットヘッドの斜視図であり、図4の(b)は(a)のD-D線に沿って破断して示す断面図である。インクジェットヘッドは主として、圧電アクチュエータ8、流路基板9、ノズルプレート10の3つの部分から構成される。ノズルプレートには特定の間隔および配列で複数のノズル3が形成されており、各ノズルは流路基板の裏面側にインクを吐出する開口である吐出口を形成している。更に、各ノズルは、1つのアクチュエータに対応して1つずつ設けられており、流路基板には個々のノズルに対応したインク加圧室1が形成される。

#### 【0006】

ノズルプレートと流路基板は、ノズルとインク加圧室が連通するように接合される。さらに、流路基板には共通インク室2が形成されており、複数のインク加圧室の全ては共通インク室に連通されている。インク加圧室1の側壁のひとつ(図では天井部分)は圧電アクチュエータの振動板4を兼ねている。振動板の上には順番に下部電極5、誘電体膜6、上部電極7が積層されていて、これらが圧電アクチュエータを構成している。

#### 【0007】

インクの吐出を行う際には、インクは共通インク室2からインク加圧室1へ供給され、インク加圧室1を満たす。この状態で、圧電アクチュエータ8の上部電極7と下部電極5に電圧を印加することによって誘電体膜6を膜面に平行な方向へ収縮あるいは膨張させることができる。この結果、圧電アクチュエータ8はインク加圧室1の内側あるいは外側へ撓む。例えば圧電アクチュエータをインク加圧室の内側へ撓ませるとインク加圧室内のインクが加圧され、この圧力によってノズルからインク滴を吐出させることができる。

#### 【0008】

現在、普及しているインクジェットヘッドの誘電体膜は、通常、圧電セラミックペーストのスクリーン印刷により形成されている。圧電セラミックペーストは圧電材料の原料粉体に少量の有機バインダを添加したものである。これを特定の間隔で形成されたインク加圧室に合わせて、下部電極を形成した上にスクリーン印刷によりパターンニング塗布し、そのあと焼結して多結晶の誘電体膜を得る。

#### 【0009】

しかしながら、ノズル配列の高密度化およびインクジェットヘッドの長尺化（ヘッド1個あたりのノズル数を増やすこと）をさらに発展させる上でスクリーン印刷による方法には下記のような問題があった。

#### 【0010】

インクジェットヘッドにおいてノズル配列の高密度化を追求する場合、これに合わせてインク加圧室の幅も小さくする必要があり、圧電アクチュエータにはより大きな変位が求められる。従って、ノズル配列のさらなる高密度化を達成するにはスクリーン印刷による誘電体膜はその圧電特性において満足できない場合があった。

#### 【0011】

また、スクリーン印刷による誘電体膜の形成では、焼結に950℃～1300℃の温度範囲で数十分から数時間の加熱を必要とする。これにより得られる誘電体膜のパターンは焼結時の体積収縮によりスクリーン印刷した時点でのパターンからの位置ずれを生じる。このような誘電体膜の位置ずれは、ノズル配列がより高密度化されるほど、またインクジェットヘッドがより長尺化されるほど、吐出特性などへの影響といった点で大きな問題となる場合がある。さらに、一般的にインク加圧室の高集積化の手段として半導体製造技術によるシリコン基板の微細加工が有望視されているが、スクリーン印刷によって誘電体膜を形成した場合は焼成時の加熱によるシリコン基板の劣化が避けられない場合がある。

#### 【0012】

これらの問題を解決するために、スパッタ法、ゾルゲル法、有機金属化学気相堆積法（MOCVD）などの方法により成膜条件を低温化し、さらに誘電体膜の結晶構造を制御して特性を改善する検討が行なわれている。

#### 【0013】

例えば、特開平6-350154号公報（特許文献6）には、基板上に〈111〉配向度が70%以上である菱面体晶系のチタン酸ジルコン酸鉛をスパッタ法で成膜した誘電体（圧電体）膜素子、および基板上に〈001〉配向度が70%以上である正方晶系のチタン酸ジルコン酸鉛をスパッタ法で成膜した誘電体（圧電体）膜素子が開示されており、液体噴射装置としての利用が示唆されている。

**【0014】**

しかしながら、上記公報に開示された誘電体（圧電体）膜素子には、いくつかの問題がある。

**【0015】**

まず、その圧電特性は、多結晶のチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）焼結体と比較して向上しているが、高密度ノズル配列のインクジェットプリンタを実現するには不十分である場合が多い。さらに、多結晶のPZT焼結体と比較して耐久性が低く、繰り返し使用した時に圧電特性が著しく低下する場合がある。

**【0016】****【特許文献1】**

特公昭53-12138号公報

**【特許文献2】**

特公昭62-22790号公報

**【特許文献3】**

米国特許4584590号公報

**【特許文献4】**

特公平7-33089号公報

**【特許文献5】**

米国特許5265315号公報

**【特許文献6】**

特開平6-350154号公報

**【0017】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、優れた誘電特性、圧電特性、焦電特性、強誘電特性を有する誘電体膜構成体を実現して、アクチュエータ、メモリ、センサなどの素子の小型化、高集積化を達成するための技術を提供することにある。なかでも、従来の多結晶焼結体の誘電体膜の特性を凌駕し、さらに耐久性にも優れた圧電アクチュエータを提供することにある。本発明の更なる目的は、この圧電アクチュエータを備え、高密度ノズル配列及び長尺化に適した構造を有するインクジェットヘッド



を提供することである。

### 【0018】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明の誘電体膜構成体は、基板と、該基板上に設けられた誘電体膜と、を有する誘電体膜構成体であって、

誘電体膜が該基板に対して(001)面配向性を有し、  
かつ、該誘電体膜の下記式(1)：

### 【0019】

#### 【化2】

$$k = (C_c / C_a) \times (W_a / W_c) \quad \dots\dots (1)$$

(上記式(1)において、

$C_c$ : Out-of-plane X線回折測定における誘電体膜の(001')面のピークのカウント数(ここで1'は $C_c$ が最大となるように選ばれる自然数である。);

$C_a$ : In-plane X線回折測定における誘電体膜の(h'00)面のピークのカウント数(ここでh'は $C_c$ が最大となるように選ばれる自然数である。);

$W_c$ : Out-of-plane ロッキングカーブ X線回折測定における誘電体膜の(001')面のピークの半値幅;

$W_a$ : In-plane ロッキングカーブ X線回折測定における誘電体膜の(h'00)面のピークの半値幅;  
である。)

で表されるkが1より大きい実数である  
ことを特徴とするものである。

### 【0020】

本発明の誘電体膜構成体の誘電体膜は必ずしも直接基板上に設けられている必要はなく、誘電体膜と基板の間に例えばバッファ層、電極層など中間層を含ん

でいても良い。また、中間層は複数であっても良い。本発明の誘電体膜構成体は、その誘電体膜が該基板に対して(001)面配向性を有し、かつその結晶構造が前記式(1)で表される $k$ が1より大きい実数となるような関係に制御されていることにより、すなわち、誘電体膜の膜厚方向およびそれに直行する方向において、より好ましい態様で結晶構造を制御されていることにより、優れた誘電特性、圧電特性、焦電特性、強誘電特性を発現するものである。このような結晶性を有する誘電体膜を用いたことで、これらの諸特性において、従来の多結晶、あるいは従来の(001)面配向性の誘電体膜を凌ぐ特性の誘電体膜構成体が得られる。さらに本発明の誘電体膜構成体は、優れた耐久性を有し、繰り返し使用しても特性の低下がほとんど見られない。本発明の誘電体膜構成体において、より好ましくは $k$ が2より大きい実数であり、さらに好ましくは $k$ が3より大きい実数あり、さらには $k$ が5より大きい実数、さらには $k$ が7より大きい実数である。

#### 【0021】

本発明における(001)面配向性の誘電体膜としては、Out-of-plane X線回折測定で(001)面以外の面のカウント数が(001')面のカウント数の10%以下であり、かつIn-plane X線回折測定で(h00)面以外の面のカウント数が(h'00)面のカウント数の10%以下であるものが好ましい。但し、ここで $h$ および $l$ は任意の自然数であり、 $l'$ はOut-of-plane X線回折測定における(001')面のピークのカウント数が最大となるように選ばれる自然数であり、 $h'$ はIn-plane X線回折測定における(h'00)面のピークのカウント数が最大となるように選ばれる自然数である。より好ましくはともに5%以下であり、さらに好ましくは1%以下である。因みに本発明の誘電体の(001)面および(h00)面とは、結晶の面指数を(hkl)としたとき、該基板表面に平行な関係にある面を(001)面、該基板表面に対し略垂直な関係にある面を(h00)面としている。

#### 【0022】

本発明の誘電体膜構成体は、好ましくは、誘電体膜が、Pb、Zr、Ti、Mg、Zn及びNbのうち少なくとも3種類以上の元素を含むことを特徴とするも

のである。より好ましくは、誘電体膜がチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とするものである。これによって、誘電体膜構成体の優れた特性を広い温度領域に渡って発揮することが出来る。

#### 【0023】

本発明の誘電体膜構成体は、好ましくは、誘電体膜の厚みが10nm以上、20μm以下である。これによって、誘電体膜の厚みを厚くすることによって電気的な耐圧性が向上する。又、より広い電圧領域で使用することも可能となる。また、誘電体膜の厚みが厚すぎると成膜時間が長くなり製造効率の観点から好ましくない。より好ましくは100nm以上、15μm以下であり、さらに好ましくは500nm以上、10μm以下である。

#### 【0024】

本発明の誘電体膜構成体は、好ましくは、誘電体膜の結晶構造が正方晶である。正方晶とすることにより誘電体膜の分極方向を容易に膜厚方向へそろえることが出来る。

#### 【0025】

本発明の圧電アクチュエータは、上述の誘電体膜構成体を含むものである。これにより、従来の圧電アクチュエータを凌駕する優れた圧電特性を発揮することができるので、アクチュエータの小型化、高集積化を実現することが可能となる。

#### 【0026】

本発明のインクジェットヘッドは上述の圧電アクチュエータを備えるものである。これによりノズル配列の高密度化およびインクジェットヘッドの長尺化（ヘッド1個あたりのノズル数を増やすこと）が可能となり、インクジェットヘッドを用いて得られる画像の高精細化、プリント速度の高速化が達成できる。

#### 【0027】

本発明にかかる誘電体膜構成体の有する誘電体膜は、X線回折での測定値が、 $k = (C_c / C_a) \times (W_a / W_c)$  なる式において、 $k$ が1より大きい実数、好ましくは2より大きい実数、さらには3より大きい実数、5より大きい実数、7より大きい実数であるときに、優れた誘電特性、圧電特性、焦電特性、強誘電特性

を発現するものである。これら諸特性において、従来の多結晶、あるいは従来の(001)面配向性の誘電体膜を凌ぐものである。さらに耐久性においても優れていて、繰り返し使用しても特性の低下がほとんど見られない。本発明の誘電体膜構成体が優れた特性を発現するメカニズムについての詳細な解明はなされていないが、以下のようなメカニズムによると考えられる。まず第一に、誘電体膜の結晶方位が、通常が多結晶のもののようにランダムではなく、膜厚方向および面内方向に揃っている点を挙げることができる。このため誘電体膜の機能がいろいろな方向に発散してしまうことなく、特定の方向に集中して発揮され、より大きな効果を得る事ができる。次に、本発明の誘電体膜の規則的に並んだ結晶格子の配列について詳細に考える。このような格子配列は概して規則正しく整列しているが、厳密にみれば配列は完全ではなく、僅かながら結晶方位の乱れが存在する事が知られている。この乱れはX線回折測定においてロックングカーブの半値幅の大きさとして観察される。本発明の誘電体膜構成体においては、誘電体膜の結晶格子のロックングカーブの半値幅の大きさが膜厚方向よりも面内方向に大きく、結晶格子の自由度が面内方向に大きくなっていると考えられる。この結果、誘電性、圧電性、焦電性、強誘電性の起源となっている誘電体結晶における構成イオンの変位が非常に起き易くなって本発明の優れた特性が発現されるというメカニズムが仮想される。

#### 【0028】

なお、先に式(1)におけるkを求めるためのX線回折測定の条件は特に限定されるものではないが、例えば、スリット幅 $0.2^{\circ} \sim 1^{\circ}$ 、X線管電圧が50 kV、X線管電流が40 mAの条件での測定が利用できる。

#### 【0029】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の誘電体膜の形成方法は特に限定されないが、好ましくは、スパッタ法、蒸着法、レーザアブレーション法、MOCVD法、分子線エピタキシー法、ゾルゲル法、イオンプレーティング法などの方法を採用することができ、先に示す式(1)でのkが所定の値を有する結晶構造が得られる製造条件を設定する。

#### 【0030】

本発明の誘電体膜の構成材料は先に示す式(1)での $k$ が所定の値を有する結晶構造が得られる範囲内で特に限定されないが、好ましくは、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )、チタン酸鉛( $\text{PbTiO}_3$ 、PT)、チタン酸ジルコン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、PZT)、チタン酸鉛ランタン、亜鉛ニオブ酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、PZN)、マグネシウムニオブ酸鉛( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、PMN)、ニッケルニオブ酸鉛( $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、PNN)、ニオブ酸カリウム( $\text{KNbO}_3$ 、KN)、ニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ 、LN)など、あるいはこれらの固溶体(例えばPMN-PT固溶体、PZN-PT固溶体、PNN-PT固溶体など)を挙げることができる。より好ましくはチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とするものである。

#### 【0031】

誘電体膜は、材料改質などの目的で、微量の添加物を加えたり、構成元素を他の元素で置換したり、他の成分を固溶させてもよい。これらの量は特に制限されるものではないが、好ましい量としては、微量の添加物としては10質量%以下、構成元素を置換する元素としては10モル%以下、固溶させる成分としては全成分の10モル%以下である。

#### 【0032】

これらの他の成分は本発明の目的効果を達成できる範囲内であれば特に制限されるものではないが、好ましくは、Na、K、Ca、Cr、Co、Bi、Sr、La、Zr、Sn、Mg、Mn、Zn、Nb、Ta及びNiなどの元素(イオン)、あるいはこれらの元素を含む酸化物や複合酸化物を挙げることができる。

#### 【0033】

本発明の誘電体膜構成体は、構成要素として電極を含んでも良く、所定の間隔で対向する一対の電極間に誘電体膜が配置された構成とすることで例えば圧電素子などの素子とすることができる。電極材料は特に限定されるものではないが、好ましくは白金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、オスミウム、金、銀、銅、クロム、アルミニウムなどの金属を挙げることができる。特に電極上に誘電体膜など他の層をエピタキシャル成長させる場合には、白金が好ましい。また、電極材料として導電性酸化物を用いても良い。

## 【0034】

本発明において複数の素子を並べて構成する場合には一对の電極の一方を複数の素子に対する共通電極として形成することもできる。

## 【0035】

本発明に用いる基板は製造条件に耐えうるものであれば特に限定されないが、好ましくはシリコン、チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、安定化酸化ジルコニウム、ガリウムりん ( $\text{GaP}$ )、サファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 及びチタン酸鉛など材料からなる基板を挙げることができる。特にシリコン基板は微細加工の観点から好ましい。さらに、上述の材料をシリコン基板に積層して用いても良い。この時にそれらの中間層として酸化ケイ素や窒化ケイ素の層を設けることもできる。

## 【0036】

本発明の圧電アクチュエータは、振動板上に上記構成の一对の電極間に誘電体膜を有するものである。振動板は、誘電体膜を支持する基板の少なくとも一部として、あるいは基板上に別途積層した膜として形成することができる。別途積層する膜の材料としては、上記の基板表面を構成し得る材料を用いることができる。

## 【0037】

本発明にかかるインクジェットヘッドは、液体の吐出口と、該吐出口から液体を吐出させるための吐出圧発生素子とを有するインクジェットヘッドにおいて、該吐出圧発生素子として上記構成の圧電アクチュエータを用いたものである。液体としては、目的に応じて種々のものが選択され、記録用としてはインクが用いられる。

## 【0038】

## 【実施例】

## 実施例 1～8

実施例 1～8 の誘電体膜構成体として、図 1 の (a) および (b) に図示する両持ち梁の圧電アクチュエータを作製した。図 1 の (a) は本発明の両持ち梁アクチュエータの斜視図であり、図 1 の (b) は (a) の A-A 線に沿って破断し

て示す断面図である。梁 101 の大きさは幅  $100\ \mu\text{m}$ 、長さ  $800\ \mu\text{m}$  とした。

#### 【0039】

まず (100) シリコン基板 102 上に梁のパターンが形成できるようにマスクして (100) 面配向のチタン酸ストロンチウムをスパッタ法により  $700\ \text{nm} \sim 4000\ \text{nm}$  の厚さで成膜して振動板 103 とした。104 は本発明の誘電体膜構成体の基板とする。この基板上に同様にマスクして (100) 面配向の白金をスパッタ法でエピタキシャル成長させて約  $100\ \text{nm}$  の厚さの下部電極 105 を形成した。その上にチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) をマスクでパターニングして、組成にあわせて成膜時の雰囲気、基板温度、成膜後の冷却条件などを適宜調整することで結晶構造の配向性を制御し、(100) 面配向エピタキシャル成長させて、誘電体膜 106 を形成した。誘電体膜の膜厚およびジルコニウムとチタンの元素比率を表 2 に示す。誘電体膜の組成分析は ICP (プラズマ発光) 法により行なった。

#### 【0040】

さらに誘電体膜について Out-of-plane および In-plane の X 線回折測定を行った。実施例 1～8 の全てにおいて Out-of-plane X 線回折測定での誘電体膜の最大カウント数のピークは (002) 面のピークであった。ここで (002) 面に平行でない面のピークのうち最大のもののカウント数を  $C_{nc}$  とし、In-plane X 線回折測定で (200) 面に平行でない面のピークのうち最大のもののカウント数を  $C_{na}$  とする。実施例 1～8 全ての Out-of-plane X 線回折測定において  $C_{nc}$  は  $C_c$  (ここでは (002) 面ピークのカウント数) の 10% 以下であった。実施例 1～8 全ての In-plane X 線回折測定において  $C_{na}$  は  $C_a$  (ここでは (200) 面のピークのカウント数) の 10% 以下であった。カウント数の比率  $C_{nc}/C_c$  および  $C_{na}/C_a$  についての詳細を表 2 に示す。また、 $C_c$ 、 $W_c$ 、 $C_a$ 、 $W_a$ 、 $k$  について表 1 に示す。

#### 【0041】

さらに誘電体膜の上に白金をスパッタ法により約  $100\ \text{nm}$  の厚さで成膜して

上部電極 107 を形成した。最後に梁の下部のシリコンを異方性エッチングにより除去して両持ち梁のアクチュエータを完成した。

### 【0042】

このアクチュエータの上部電極と下部電極間に電圧を印加して、 $10^7$  回繰り返し変位の耐久試験を行なった。このときの印加電圧、初期の変位量、 $10^7$  回耐久後の変位量、初期に対する  $10^7$  回耐久後の変位量の減少率を表 2 に示す。

### 【0043】

【表 1】

表 1

実施例	$C_c$	$W_c (^\circ)$	$C_a$	$W_a (^\circ)$	k
1	21079	0.26	5373	0.48	7.24
2	20873	0.24	5296	0.32	5.26
3	27664	0.36	9734	0.39	3.08
4	22486	0.34	9150	0.38	2.75
5	18667	0.47	9739	0.52	2.12
6	19187	0.57	13186	0.61	1.56
7	21989	0.26	14123	0.31	1.86
8	19914	0.57	14326	0.60	1.46

### 【0044】

【表 2】

表 2

実施例	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	Zr/Ti 比	$C_{nc}/C_c$ (%)	$C_{na}/C_a$ (%)	k	印加 電圧 (V)	初期 変位 ( $\mu\text{m}$ )	耐久後 変位 ( $\mu\text{m}$ )	変位 減少率 (%)
1	2.26	54/46	0.12	0.11	7.24	$\pm 70$	1.27	1.27	0.00
2	1.36	55/45	0.08	0.12	5.26	$\pm 40$	1.07	1.05	1.87
3	3.19	42/58	0.43	0.28	3.08	$\pm 95$	0.91	0.88	3.30
4	1.83	41/59	0.34	0.26	2.75	$\pm 55$	0.84	0.81	3.57
5	0.82	62/38	0.83	0.62	2.12	$\pm 25$	0.74	0.70	5.41
6	2.72	60/40	0.59	0.27	1.56	$\pm 80$	0.66	0.60	9.09
7	1.48	53/47	2.73	4.03	1.86	$\pm 45$	0.62	0.55	11.29
8	2.06	39/61	5.75	6.89	1.46	$\pm 60$	0.42	0.37	11.90

### 比較例 1

以下のようにして図 3 の (a) および (b) に図示する両持ち梁の圧電アクチュエータを作成した。打ち抜き加工した安定化酸化ジルコニウムのグリーンシー



トを積層した後に加熱圧着して、幅  $200\ \mu\text{m}$ 、長さ  $800\ \mu\text{m}$  の両持ち梁を形成した。これを基板 401 として用い、梁の上に白金を含む電極ペーストをスクリーン印刷した後に乾燥して下部電極 402 とした。下部電極の上にチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) の圧電セラミックペーストをスクリーン印刷により塗布した後に乾燥して誘電体膜 403 を形成した。誘電体膜の上に白金を含む電極ペーストをスクリーン印刷した後に乾燥して上部電極 404 とした。得られた基板、下部電極、誘電体膜、および上部電極からなる構成体を  $1100^\circ\text{C}$  で同時焼成して両持ち梁のアクチュエータを完成した。X線回折測定の結果、誘電体膜は配向性のない多結晶であった。誘電体膜の膜厚およびジルコニウムとチタンの元素比率を表 4 に示す。

#### 【0045】

このアクチュエータを用いて各実施例と同様にして  $10^7$  回繰返し変位の耐久試験を行なった。このときの印加電圧、初期の変位量、 $10^7$  回耐久後の変位量、初期に対する  $10^7$  回耐久後の変位量の減少率を表 4 に示す。

#### 【0046】

##### 比較例 2 ～ 4

実施例 1 と同様の工程で、誘電体膜成膜時の雰囲気、基板温度、成膜後の冷却条件などを調整して比較例 2 ～ 4 の両持ち梁の圧電アクチュエータを作製した。X線回折測定の結果、特に比較例 2 の誘電体膜は Out-of-plane 測定において (00h) 面以外のピークも目立ち、(001) 面配向性の低い多結晶であった。誘電体膜の膜厚およびジルコニウムとチタンの元素比率を表 4 に示す。Out-of-plane および In-plane の X線回折測定の結果を表 3 および表 4 に示す。

#### 【0047】

このアクチュエータを用いて  $10^7$  回繰返し変位の耐久試験を行なった。このときの印加電圧、初期の変位量、 $10^7$  回耐久後の変位量、初期に対する  $10^7$  回耐久後の変位量の減少率を表 4 に示す。

#### 【0048】

【表 3】

表 3

比較例	$C_c$	$W_c (^{\circ})$	$C_a$	$W_a (^{\circ})$	k
1					
2	17873	0.81	9958	0.85	1.88
3	17844	0.79	9826	0.41	0.94
4	18781	0.68	$\frac{1386}{2}$	0.34	0.68

【0049】

【表 4】

表 4

比較例	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	Zr/ Ti 比	$C_{nc}/C_c$ (%)	$C_{na}/C_a$ (%)	k	印加 電圧 (V)	初期 変位 ( $\mu\text{m}$ )	耐久後 変位 ( $\mu\text{m}$ )	変位 減少率 (%)
1	2.82	52/48				$\pm 85$	0.18	0.15	16.67
2	1.62	61/39	32.74	35.31	1.88	$\pm 50$	0.26	0.20	23.08
3	1.35	43/57	0.76	0.89	0.94	$\pm 40$	0.25	0.18	28.00
4	2.40	55/45	0.97	1.65	0.68	$\pm 72$	0.28	0.20	28.57

## 実施例 9

(100) チタン酸ストロンチウム基板上に、厚さ 10 nm、(100) 面配向の白金をスパッタ法でエピタキシャル成長させて下部電極とした。下部電極上に厚さ 10 nm、(100) 面配向のチタン酸ジルコン酸鉛をスパッタ法でエピタキシャル成長させて厚さ 10 nm の誘電体膜とした。誘電体膜の膜厚、ジルコニウムとチタンの元素比率、X 線回折測定の結果を表 5 に示す。誘電体膜上に厚さ 10 nm の白金をスパッタ法で成膜して上部電極として、誘電体膜構成体を完成した。これを用いて耐圧試験を行なった。最高 1 V まで電圧を印加したが、リークは発生せず、耐圧性に問題はなかった。

【0050】

【表 5】

表 5

実施例	膜厚 (nm)	Zr/ Ti 比	C <sub>c</sub>	W <sub>c</sub> (°)	C <sub>a</sub>	W <sub>a</sub> (°)	k	C <sub>nc</sub> /C <sub>c</sub> (%)	C <sub>na</sub> /C <sub>a</sub> (%)
9	10	55/45	7918	0.29	1929	0.51	7.22	0.23	0.25

## 実施例 10

以下のようにして図 2 の (a) および (b) に図示するインクジェットヘッドを作製した。図 2 の (a) は本発明のインクジェットヘッドの一例を示す斜視図であり、図 2 の (b) は図 2 の (a) の B-B 線に沿って破断して示す断面図である。

## 【0051】

流路基板 201 となる (100) シリコン基板上に (100) 面配向のチタン酸ストロンチウム層をスパッタ法により約 2000 nm の厚さで成膜して振動板 202 とした。これを本発明の誘電体膜構成体の基板 203 とした。このチタン酸ストロンチウム層上にインク加圧室 208 を形成する位置に合わせてマスクによりパターニングして (100) 面配向の白金をスパッタ法でエピタキシャル成長させて約 100 nm の厚さの下部電極 204 を形成した。下部電極 204 上にマスクで幅 100 μm、長さ 5 mm にパターニングして (001) 面配向の 0.9 PZT-0.1 PMN 固溶体の誘電体膜 205 をエピタキシャル成長させて幅方向に 200 dpi のピッチで 200 個形成した。誘電体膜の膜厚、ジルコニウムとチタンの元素比率、X 線回折測定の結果を表 6 に示す。さらに誘電体膜の上に、白金をスパッタ法により約 100 nm の厚さで成膜して上部電極 206 を形成した。

## 【0052】

流路基板 201 の下側から反応性イオンエッチング (RIE) によりインク加圧室 208、共通インク室 209、インク加圧室と共通インク室をつなぐ連通路 210、共通インク室とインクタンクをつなぐ連通路 (不図示) を形成した。ついで別のシリコン基板 211 に反応性イオンエッチング (RIE) で各インク加圧室 208 に対応するようにノズル 212 を 200 dpi のピッチで形成してノ

ズルプレート 211 とした。流路基板 201 とノズルプレート 211 を図 2 に示すように接合してインクジェットヘッドを完成した。

### 【0053】

このインクジェットヘッドを用いて吐出試験を行なった。10 p l のインク滴を吐出速度 14.5 m/sec で吐出することが可能であり、十分な吐出速度が得られることが確認された。

### 【0054】

【表 6】

表 6

実施例	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	Zr/ Ti 比	$C_c$	$W_c (^{\circ})$	$C_a$	$W_a (^{\circ})$	k	$C_{nc}/C_c$ (%)	$C_{na}/C_a$ (%)
10	2.04	51/49	20142	0.29	5105	0.53	7.21	0.65	0.69

### 【0055】

#### 【発明の効果】

上述のように、本発明の誘電体膜構成体は、優れた誘電特性、圧電特性、焦電特性、強誘電特性を有することによって、アクチュエータ、メモリ、センサなどの素子の小型化、高集積化を可能とするものである。

### 【0056】

さらに本発明の圧電アクチュエータは優れた圧電特性と耐久性を合せ持ち、長期に渡って優れた圧電特性を維持することが可能である。

### 【0057】

さらに本発明のインクジェットヘッドは前述の圧電アクチュエータを備えることにより優れたインク滴吐出能力および耐久性を有するとともに高密度ノズル配列の長尺インクジェットヘッドを実現することを可能とするものである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

(a) は本発明の両持ち梁の圧電アクチュエータの斜視図であり、(b) は (a) の A-A 線に沿って破断して示す本発明の両持ち梁の圧電アクチュエータの断面図である。

**【図 2】**

(a) は本発明のインクジェットヘッドの斜視図であり、(b) は (a) の B－B 線に沿って破断して示す本発明のインクジェットヘッドの断面図である。

**【図 3】**

(a) は圧電セラミックペーストを用いた両持ち梁の圧電アクチュエータの斜視図であり、(b) は (a) の C－C 線に沿って破断して示す圧電セラミックペーストを用いた両持ち梁の圧電アクチュエータの断面図である。

**【図 4】**

(a) はユニモルフ方式のインクジェットヘッドの斜視図であり、(b) は (a) の D－D 線に沿って破断して示すユニモルフ方式のインクジェットヘッドの断面図である。

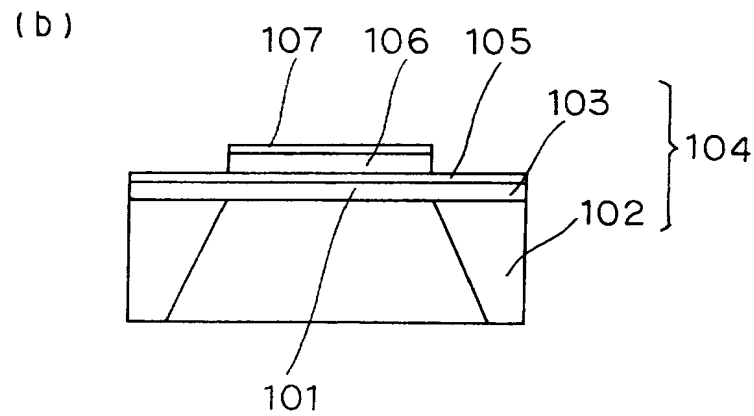
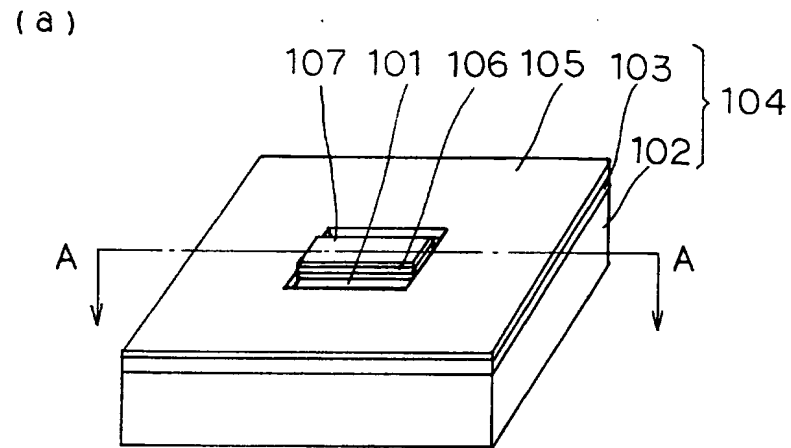
**【符号の説明】**

- 1     インク加圧室
- 2     共通インク室
- 3     ノズル
- 4     振動板
- 5     下部電極
- 6     誘電体膜
- 7     上部電極
- 8     圧電アクチュエータ
- 9     流路基板
- 10    ノズルプレート
- 101   梁
- 102   シリコン基板
- 103   振動板
- 104   基板
- 105   下部電極
- 106   誘電体膜
- 107   上部電極

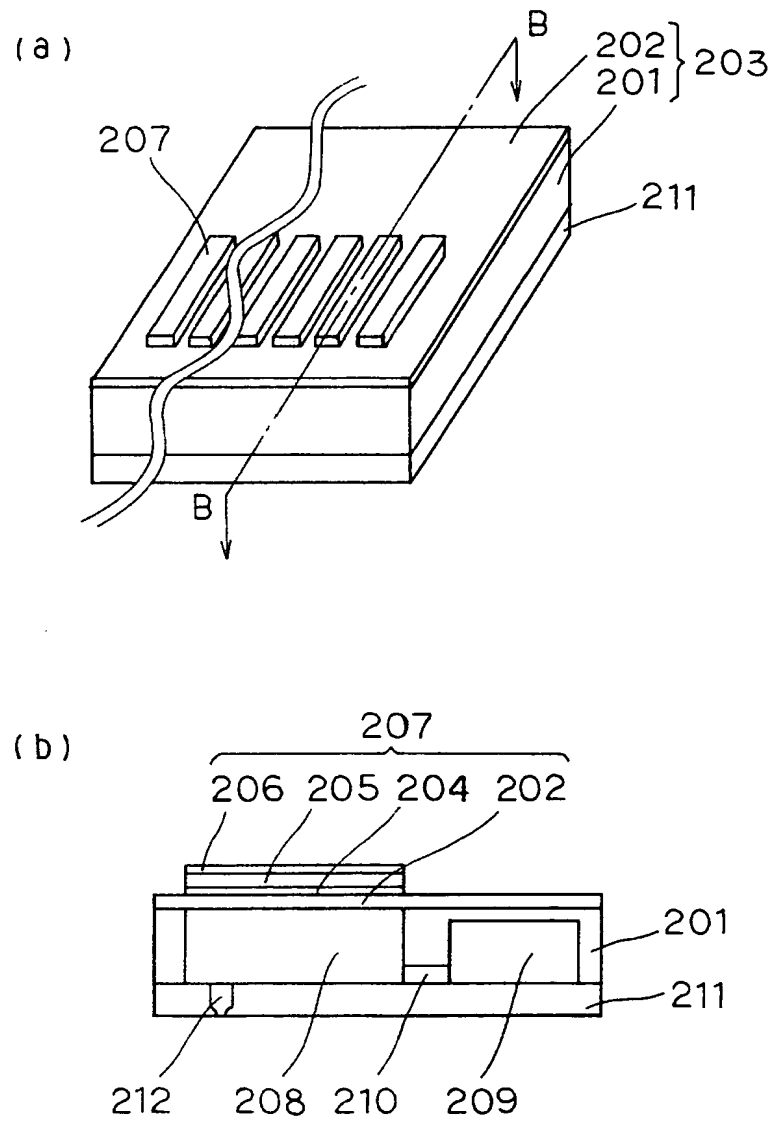
- 201 流路基板
- 202 振動板
- 203 基板
- 204 下部電極
- 205 誘電体膜
- 206 上部電極
- 207 圧電アクチュエータ
- 208 インク加圧室
- 209 共通インク室
- 210 連通路
- 211 ノズルプレート
- 212 ノズル
- 401 基板
- 402 下部電極
- 403 誘電体膜
- 404 上部電極

【書類名】 図面

【図 1】



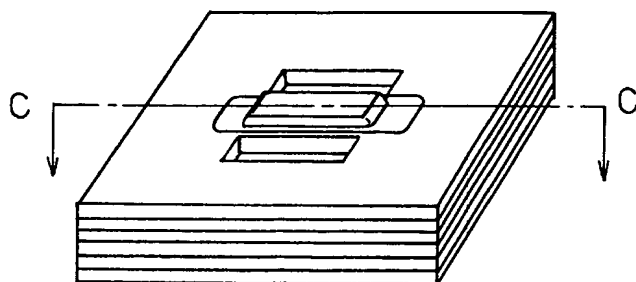
【図 2】



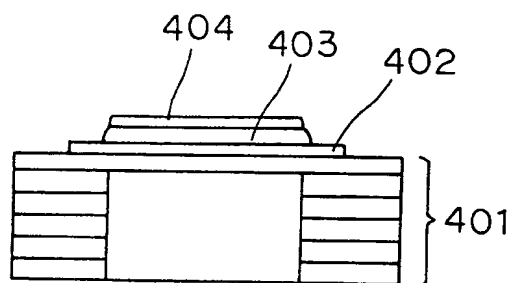


【図 3】

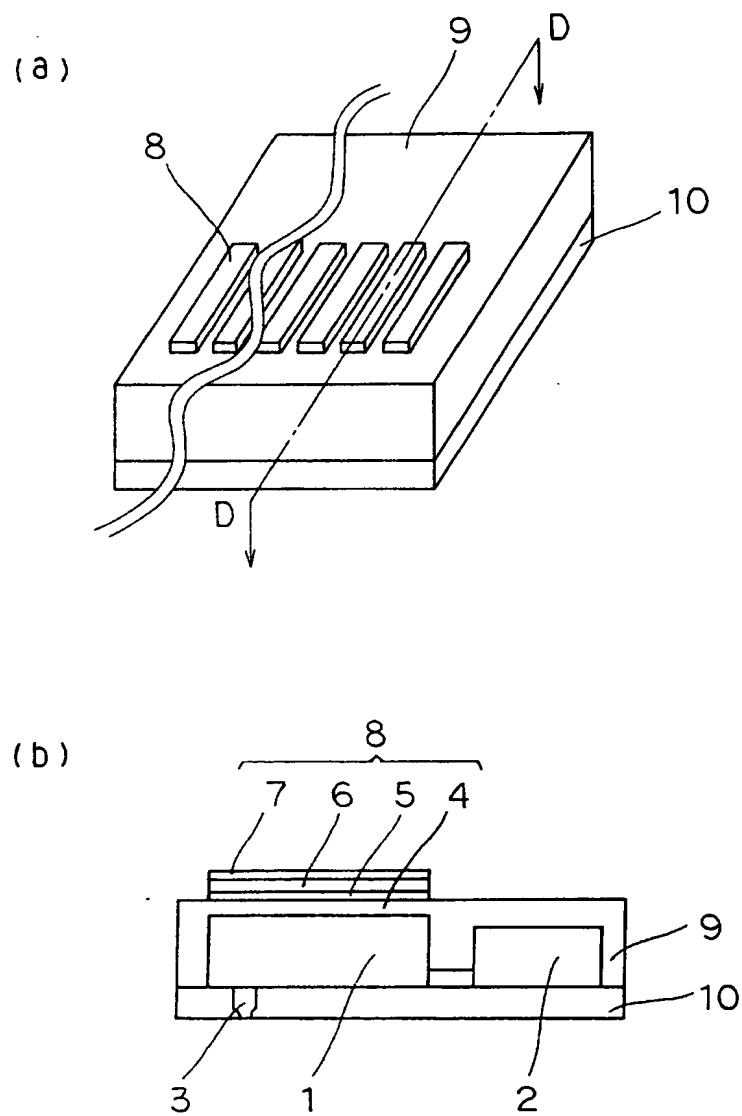
(a)



(b)



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた誘電特性、圧電特性、焦電特性、強誘電特性を有する誘電体膜構成体を実現して、アクチュエータ、メモリ、センサなどの素子の小型化、高集積化を達成するための技術を提供することにある。

【解決手段】 誘電体膜として、下記式(1)：

【化1】

$$k = (C_c / C_a) \times (W_a / W_c) \quad \cdots \cdots (1)$$

(上記式(1)において、

$C_c$ : Out-of-plane X線回折測定における誘電体膜の(001')面のピークのカウント数(ここで1'は $C_c$ が最大となるように選ばれる自然数である。);

$C_a$ : In-plane X線回折測定における誘電体膜の(h'00)面のピークのカウント数(ここでh'は $C_c$ が最大となるように選ばれる自然数である。);

$W_c$ : Out-of-plane ロッキングカーブ X線回折測定における誘電体膜の(001')面のピークの半値幅;

$W_a$ : In-plane ロッキングカーブ X線回折測定における誘電体膜の(h'00)面のピークの半値幅;  
である。)

で表されるkが1より大きい実数である(001)面配向性を有する誘電体膜を用いる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 3 1 6 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社